

# 超细粉末压片法-X荧光法测定黄磷炉渣中主量元素

彭桦<sup>1</sup>, 张江坤<sup>1</sup>, 段立荣<sup>2</sup>, 朱桂华<sup>1</sup>, 赵凤婷<sup>1</sup>, 田大明<sup>3</sup>, 张朝旺<sup>1</sup>, 凌红梅<sup>4</sup>, 杜雄雁<sup>1</sup>

(1. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650600; 2. 云南天安化工有限公司, 云南 昆明 650600;  
3. 云南磷化集团有限公司 矿产资源中心, 云南 昆明 650600; 4. 云南天邛工程检测有限公司, 云南 昆明 650600)

**[摘要]** 粉碎至近纳米级的物质在荧光分析中能基本消除粒度效应和矿物效应。利用超细粉末技术, 将黄磷炉渣(含内部控制样)粉碎成粒径 $2\sim 7\ \mu\text{m}$ , 确立了制样压片参数; 压片用X射线荧光光谱仪测定, 主量元素Ca的测定值与化学法结果一致, 各元素7次测定结果相对标准偏差均小于3%, 硅的氧化物加标回收率在88.00%~115.00%。该方法准确度高, 精密度好, 提高了测定黄磷炉渣主量元素含量的效率, 实现多元素同时测定, 测定时间短, 减少了对环境的污染。

**[关键词]** 黄磷炉渣; 超细粉末压片法; X荧光法; 主量元素; 测定

**[中图分类号]** TQ075 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 09-0119-04

## Determination of main elements in yellow phosphorus slag by ultrafine powder tablet method and X-ray fluorescence method

PENG Hua<sup>1</sup>, ZHANG Jiangkun<sup>1</sup>, DUAN Lirong<sup>2</sup>, ZHU Guihua<sup>1</sup>, ZHAO Fengting<sup>1</sup>, TIAN Daming<sup>3</sup>,  
ZHANG Chaowang<sup>1</sup>, LING Hongmei<sup>4</sup>, DU Xiongyan<sup>1</sup>

(1. National Engineering and Technology Research Center for Development and Utilization of Phosphorus Resources, Kunming 650600, China; 2. Yuntianhua Tianan Chemical Co., Ltd., Kunming 650600, China;  
3. Mineral Resources Center, Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China;  
4. Yunnan Tianye Engineering Testing Co., Ltd., Kunming 650600, China)

**Abstract:** The particle size effect and mineral effect can be basically eliminated in the fluorescence analysis of substances crushed to near nanometer level. Ultrafine powder technology is used to pulverize yellow phosphorus slag (including internal control sample) into  $2\sim 7\ \mu\text{m}$ , and the parameters of sample preparation and tablet compression are established. There is no significant difference between the measured value of Ca by X-ray fluorescence spectrometer and that of chemical method, the relative standard deviation of major elements are less than 3%, the recovery rate of Si is between 88.00% and 115.00%. The method has high accuracy, good precision, improves the determination efficiency of the main element content in yellow phosphorus slag, realizes the simultaneous determination of multiple elements, the determination time is short, and the pollution to environment is reduced.

**Key words:** yellow phosphorus slag; ultrafine powder tablet method; X-ray fluorescence method; major element; determination

## 0 引言

生产黄磷1 t要产生黄磷炉渣 $8\sim 11\ \text{t}$ <sup>[1]</sup>, 黄磷炉渣通常以工业废弃物堆放, 近几年开展了大量的黄磷炉渣的利用和研究。黄磷炉渣中所含的钙、硅、磷、镁等元素传统的检测方法是化学法<sup>[2]</sup>, 化学法需对其每一种元素采用对应的方法单独测定, 这要用到大量的化学试剂, 且分析时间冗长, 对操作人员的健康有一定影响, 还会造成环境污染。X射线荧光分析(XRF)技术现已普及, 其中的超细

粉末压片技术因其克服了粒度效应, 对于矿物成分相对简单的物质可以减少矿物效应的影响, 笔者尝试采用超高速碎样机, 把黄磷炉渣样粉碎至微米级, 进行了主量元素的测定, 方法和结果能满足工厂大量分析要求。

**[收稿日期]** 2023-12-28; **[修回日期]** 2025-01-20

**[作者简介]** 彭桦(1972-), 男, 云南富源人, 正高级工程师, 主要从事磷化工质量监督和实验研究工作。

**[基金项目]** 国家重点研发计划项目(130000001695)

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

雷磁 PM400 型高速行星式超细碎磨样机，上海仪电科学仪器股份有限公司；碳化钨密封制样粉碎机 GJ-1 型，帕纳科 Axios Fast 型荧光仪，S3500 型激光粒度仪（美国麦奇克有限公司）。石蜡（块状，分析纯级）；三乙醇胺（分析纯级）。

1.2 实验方法

试样经烘箱烘干（105 ℃，2 h）或微波快速干燥后<sup>[3]</sup>，经碳化钨密封制样粉碎机粉碎至粒径<100 目（150 μm 以下），采用四分法（或分样器）缩分至约 100 g，称取（10.00 ± 0.02）g 样品，放入雷磁 PM 400 型高速行星式超细碎磨样机磨盘中（此机型有 4 个磨盘，可一次磨 4 个样），每个磨盘中放入石蜡 3.0~3.5 g，加三乙醇胺 5~6 滴，每个罐加 25 个 5 mm 和 45 个 3 mm 碳化钨球于碳化钨罐中（机器自带），旋紧碳化钨盖，转速 1 000 r/min，作用 4.5 min，取出放入雷磁 PP40 压片机，选用外径 40 mm、内径 34 mm 塑料环（PVC），在压力 300 kN 下保压 30 s，退压 10 s，制好的压片放入帕纳科 Axios Fast 型荧光仪，选取工作曲线测定。

2 结果与讨论

2.1 理论支持

从理论上说，近纳米级粉末的荧光强度基本不受粒度的影响<sup>[2-4]</sup>，许多国家已有超细标准物质的研究报道<sup>[3-4]</sup>。超细样品压片法已有应用于水系沉积物、土壤和矿物中压片法 X 荧光测定的报道<sup>[5-11]</sup>。

黄磷炉渣超细（震研磨-碳化钨密封制样粉碎机 GJ-1 型）后平均粒度在 51~71 μm（激光粒度仪）。超细样品的气流粉碎技术适合工厂大批量生产<sup>[1,4]</sup>，但不适于实验室制样，现尝试用雷磁 PM400 行星式超细碎磨样机按 1.2 节所列参数处理，高岭土粉碎后平均粒度在 1~5 μm。本实验通过用已知组成含量的黄磷炉渣作为参考物质，同时用超细粉碎技术处理建立起细粉末压片 X 射线荧光光谱法的工作曲线，测定未知黄磷炉渣主量元素的含量，再用归一化法处理所测得数据，克服了粒度效应，实验证明此方法可行。

2.2 标准物质的选择和标准曲线的建立

云南某磷业公司黄磷炉渣，选用已知结果的 7 个样作参考样（化学法测定（n=5）），其中 5 个样用于绘制标准工作曲线，用剩余样验证曲线，各组分含量见表 1。

将上述已知含量的黄磷炉渣按照 1.2 节程序粉

表 1 黄磷炉渣各组分含量及日常范围

Table 1 Content of each component of yellow phosphorus slag and their daily range

项目	w(CaO)	w(MgO)	w(SiO <sub>2</sub> )	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	%
1#	40.14	3.70	38.89	4.73	0.39	2.12	
2#	52.48	1.70	42.14	2.11	0.78	1.15	
3#	46.77	2.65	41.31	3.05	0.65	1.65	
4#	43.26	1.10	37.27	3.89	0.38	1.19	
5#	45.23	3.01	42.00	4.10	0.92	2.21	
6#	51.21	2.52	40.76	2.56	0.37	2.01	
7#	48.17	1.12	41.79	2.49	0.49	1.55	
大量统计 日常范围	40~52	0.8~4.0	35~43	2~5	0.2~1.0	0.8~2.5	

碎至微米级（激光粒度仪），压片，依照 1.2 节的仪器条建立了工作曲线，建立工作曲线的原则是：元素含量最高和最低的必须采用，如对于 SiO<sub>2</sub>，2# 样（w(SiO<sub>2</sub>) 42.14%）和 4# 样（w(SiO<sub>2</sub>) 37.27%）必须采用，其余元素同理。

2.3 谱线重叠干扰和基体校正

为了消除谱线重叠干扰、背景干扰、基体效应引起的元素间的吸收和增强效应，选用帕纳科自带的仪器谱线重叠干扰和基体校正程序，其中，背景干扰采用双点校正扣除程序，谱线重叠和基体效应采用经验系数法和康普顿散射线做内标进行基体效应的校正。

2.4 制样及样品粉碎

黄磷炉渣的细碎技术是本实验的核心技术<sup>[2]</sup>，加入不同黏结剂和助磨剂的研磨效果见表 2。将添加了黏结剂石蜡和助磨剂三乙醇胺的黄磷炉渣磨至微米级，能基本消除粒度效应的影响。黄磷炉渣直接超细研磨有“粘罐”现象产生，加水或无水乙醇研磨也可以达到微米级研磨效果，但会增加烘干过程，且高岭土直接压片容易产生细小裂缝，单独添

表 2 黏结剂和助磨剂研磨实验结果

Table 2 Grinding test results of binder and grinding aid

助磨剂	加入不同黏结剂的研磨效果			
	聚乙烯	甲基纤维素	硼酸	石蜡
硬脂酸	磨罐有黏附物，不易吹扫 清洁	加多时容易掉落到光管 Be 窗，对 Be 窗造成损坏	磨罐有黏附物，不易吹扫 清洁	加多时容易掉落到光管 Be 窗，对 Be 窗造成损坏
酒精	臭味大，压片表面有酒精逸出小坑	臭味大，压片表面有酒精逸出小坑	臭味大，压片表面有酒精逸出小坑	臭味大，压片表面有酒精逸出小坑
三乙醇胺	长时间存放吸水，有时产生细小裂纹	磨罐有黏附物，不易吹扫 清洁	长时间存放吸水，磨罐有小颗粒残留	无吸水，压片无缝隙，无逸出，不黏罐，易吹扫清洁

加黏结剂时混匀又是一个问题。根据参考文献[12],同时添加黏结剂和助磨剂一起研磨,省工省力,细碎效果良好,制好的样可立即放入5#自封袋,便于长期保存。

通过正交实验,确定了黄磷炉渣压片黏结剂选用,参与实验的物质有:聚乙烯、硼酸、石蜡、甲基纤维素,石蜡效果最好;黄磷炉渣压片助磨剂选用,参与实验的物质有硬脂酸、酒精、三乙醇胺,三乙醇胺效果最好。由于添加剂的大量使用会降低检测灵敏度,故添加剂总量控制在8%~10%为最佳;根据参考文献[12]的研究成果,“钨钢球直径越小对应磨出的样越细”,且复合直径的小球更容易被压力空气吹扫清洁,本实验采用25个直径5 mm和45个直径3 mm碳化钨球,于机器自带的碳化钨罐中研磨,采用任意型号的空气压缩机,能产生0.5 MPa及以上压力的压缩空气吹扫清洁,能保证制样的高速性和连续性。雷磁PM 400型高速行星式超细碎磨样机,在转速1 000 r/min下作用4 min即可将黄磷炉渣样品粉碎至10 μm以下,本实验为确保实验成功率达到100%,选用4.5 min。另外,研磨时间过长(超过7 min),会粘罐;按2.1节制取的未密封压片在放置2周左右偶有出现裂缝,若要长期保存,要密封,或保压时间可增加10 s,三乙醇胺可少加2~3滴(三乙醇胺长时间会吸水);本方法实用性很强,实验了不同地区的黄磷炉渣,都可以使用。

### 2.5 方法准确度和精密度

为了验证方法的准确度,用本方法测定5#样品CaO含量7次,测定结果见表3。

表3 5#样品CaO含量测量值

Table 3 Determination results of calcium content in

sample 5#					
测量次数	w(CaO)	与已知结果 绝对误差	测量次数	w(CaO)	与已知结果 绝对误差
1	45.57	0.34	5	44.79	0.44
2	44.85	0.38	6	45.71	0.48
3	44.91	0.32	7	44.95	0.28
4	45.49	0.38			

从表3可以看出,粉末压片法直接测定的结果与参考值的绝对误差在允许误差范围内,准确度良好,能满足检测要求。

采用本法分别对未参加黄磷炉渣工作曲线制作的样品进行7次重复测定,计算出相对标准偏差,结果见表4。

表4 相对标准偏差

Table 4 Relative standard deviation

项目	RSD/%					
	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
3#	2.87	2.01	2.89	2.59	2.11	2.95
5#	2.90	2.11	2.65	2.89	2.09	2.91

通过表4可以看出,主量元素测定结果的RSD均小于3%,说明本方法的精密度良好,也同时说明该方法具有广泛的应用范围。

### 2.6 加标回收率

采用本法在超细研磨前按比例加入不同含量的SiO<sub>2</sub>标准物质(GBW-E083193-NCS149007,1 mg/mL),加完后烘干,按1.2节细碎磨后制样,分析结果见表5。

表5 加标回收率实验

Table 5 Standard recovery experiment

5#样中w(SiO <sub>2</sub> ) 参考值/%	w(SiO <sub>2</sub> ) 加标值/%	w(SiO <sub>2</sub> ) 测定值/%	加标回收率/ %
42.00	0.25	42.22	88.00
	0.50	42.43	86.00
	0.75	42.85	113.33
	1.00	43.15	115.00
	1.25	43.30	104.00

通过表5看出,主元素SiO<sub>2</sub>的加标回收率在88.00%~115.00%,回收率在正常范围之内,证明本法可行。

### 3 结语

传统化学法测定耗时长,劳动强度大,化学试剂种类多,测定每个样品需耗时1 d以上,需要使用的化学试剂有30余种,而XRF法测定一个样品从制样到报出结果仅需0.5 h,操作简单易学,使用压缩空气吹扫,保证了该方法的连续性和高速性。大量文献数据表明,当样品粒度小于10 μm左右时,其粒度效应所引起的干扰基本消除。笔者经过正交实验,在超细粉碎中引入石蜡和三乙醇胺,成功将黄磷炉渣粉碎至微米级;同时将需要建立工作曲线的参考物质也进行超细粉碎,避开了工作曲线与样品粒度不一致所引起的干扰;在测定过程中,采用了熔片法常用的归一化技术,使得黄磷炉渣主量元素的测定能够满足大量测定快速的需要。这也说明超细制样-粉末压片X射线荧光光谱法测定黄磷炉渣的主量元素的分析方法是可行的。该研究还只是初步的,对超细粉末压片法测定黄磷炉渣主量元素的所有仪器条件进一步优化后,该方法的准确度还可能进一步提高。在消除粒度效应的情况



下, 该项技术还可以广泛应用于成分相对简单稳定的样品测定。由于只使用少量的化学试剂, 是一种绿色环保的检测方法, 应用范围广阔, 是未来分析化学发展的方向。

#### [参考文献]

- [1] 侯运丰, 刘雨. 气流粉碎设备的发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(5): 39-42.  
HOU Y F, LIU Y. The Development of Jet Mill [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2007(5): 39-42.
- [2] 王晓红, 高玉淑, 王毅民. 超细地质标准物质及其应用[J]. 自然科学进展, 2006, 16(3): 309-315.
- [3] 赵合琴, 郑先君, 魏丽芳, 等. X射线荧光光谱分析中样品制备方法评述[J]. 河南化工, 2006, 23(10): 8-11.  
ZHAO H Q, ZHENG X J, WEI L F, et al. Review on sample preparation for X-ray fluorescence spectroscopy analysis [J]. Henan Chemical Industry, 2006, 23(10): 8-11.
- [4] 王晓红, 何红蓼, 王毅民, 等. 超细样品的地质分析应用[J]. 分析测试学报, 2010, 29(6): 578-583.  
WANG X H, HE H L, WANG Y M, et al. Geoanalytical techniques using ultra-fine samples [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(6): 578-583.
- [5] 张莉娟, 刘义博, 李小莉, 等. 超细粉末压片法-X射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 517-522.  
ZHANG L J, LIU Y B, LI X L, et al. Determination of major elements in stream sediments and soil by X-ray fluorescence spectrometry using pressed-superfine powder pellets [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 517-522.
- [6] 张莉娟, 曾江萍. 超细制样粉末压片法测定铝土矿中主量元素

的含量[J]. 轻金属, 2014(7): 6-9.

- ZHANG L J, ZENG J P. Determination of main elements of bauxite by ultrafine powder pellet [J]. Light Metals, 2014(7): 6-9.
- [7] 王毅民, 高玉淑, 王晓红, 等. 中国海大陆架沉积物超细标准物质系列研制[J]. 分析化学, 2009, 37(11): 1700-1705.  
WANG Y M, GAO Y S, WANG X H, et al. Preparation of Five China Sea and Continental Shelf Sediment Reference Materials with Ultra Fine Particle Size [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(11): 1700-1705.
- [8] 郑存江, 刘清辉, 胡勇平, 等. 富钴结壳超细标准物质的加工制备[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 301-304.  
ZHENG C J, LIU Q H, HU Y P, et al. Processing and preparation of ultra-fine co-rich crust reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3): 301-304.
- [9] 特希昂·克莱特. X射线荧光定量分析原理[M]. 高新华, 译. 北京: 冶金部钢铁研究总院, 1982: 280-302.
- [10] 陈泉, 邵青松. 黄磷炉渣中氧化钙测定方法的探讨[J]. 贵州化工, 2012, 37(5): 32-33.  
CHEN Q, SHAO Q S. Discussion for the method of determination of calcium oxide in yellow phosphorus slag [J]. Guizhou Chemical Industry, 2012, 37(5): 32-33.
- [11] 白天和. 热法加工磷的化学及工艺学[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2001.
- [12] 彭彬, 罗昆义, 张树洪, 等. 超细样品压片X射线荧光光谱分析沙特阿拉伯磷矿中多元素含量[J]. 磷肥与复肥, 2018, 33(7): 39-42.  
PENG H, LUO K Y, ZHANG S H, et al. Analysis of multi-elements in phosphorus rock of Saudi Arabia by XRF ultra-fine sample squash method [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018, 33(7): 39-42.

(上接第118页)

其中,

$$s = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2} \quad (3)$$

计算出  $s=0.048\ 305$ ,  $t=0.22$ 。当自由度  $f=n_1+n_2-2=6+6-2=10$  时, 置信度 95%, 查表得  $t_{0.05, 10}=2.228$ ,  $0.220 < 2.228$ , 说明新方法与标准方法之间没有显著性差异, 该方法是可靠的。

### 3 结论

实验证明光度滴定法用来测定饲料级磷酸二氢钙中钙含量稳定性好、精密度高, 且测定结果与标准方法没有显著差异。同时, 用光度滴定法代替手工滴定, 终点判断准确, 结果误差较小, 分析快速, 节约了人工成本, 提高了检测效率。理论上可通过改变预液体积和最大滴定体积等参数的形式将本方法拓展应用于测定饲料级磷酸氢钙 (DCP) 中的钙含量。期望后续实验能通过改进实验前处理或优化仪器参数进一步提高方法普适性, 将其应用

于更广泛的化工分析领域。

#### [参考文献]

- [1] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 饲料中钙的测定: GB/T 6436—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [2] 史鑫, 冯晓军, 赵子云. 电位滴定法快速测定饲料级磷酸氢钙中钙的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(12): 1450-1453.
- [3] 于世林, 杜振霞. 化验员读本: 下册[M]. 5版. 北京: 化学工业出版社, 2017: 37.
- [4] 孙在优, 王若泽, 方春华, 等. 自动电位滴定仪与化学滴定法测试硝酸铁含量的比较[J]. 云南化工, 2023, 50(4): 58-60.  
SUN Z Y, WANG R Z, FANG C H, et al. Comparison between Automatic Potentiometric Titrator and Chemical Titrimetry in the Determination of Iron Nitrate Content [J]. Yunnan Chemical Technology, 2023, 50(4): 58-60.
- [5] 马立利, 丁奇, 许雯, 等. 光度滴定法在分析化学中的应用[J]. 化学分析计量, 2021, 30(7): 97-102.  
MA L L, DING Q, XU W, et al. Application of photometric titration method in analytical chemistry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(7): 97-102.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 饲料添加剂 磷酸二氢钙: GB 22548—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.